Münster.1930 № 5 Phil. Diss

Chemie.

Spaltung der optisch aktiven Carbinole nach der Phthalestersäuremethode von Pickard u. Kenyon

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. W.

Vorgelegt von

Wilhelm Boedicker

aus Aplerbeck.

1930

Gedruckt bei Heinr. & J. Lechte, Emsdetten i. Westf.

1 * 9 * 2 * 9

Chemie.

Spaltung der optisch aktiven Carbinole nach der Phthalestersäuremethode von Pickard u. Kenyon

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. W.

Vorgelegt von

Wilhelm Boedicker

aus Aplerbeck.

Gedruckt bei Heinr. & J. Lechte, Emsdetten i. Westf.

1 * 9 * 2 * 9

Dekan: Herr Professor Dr. Wätjen,

Referent: Herr Professor Dr. Ott,

Korreferent: Herr Geh.-Rat Prof. Dr. R. Schenck.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Oktober 1929.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546201_0141

Als Pasteur im Jahre 1847 die optische Aktivität der Traubensäure entdeckte, gab er gleichzeitig mehrere Mittel an, durch die er die Racemverbindung in die optischen Antipoden zerlegt hatte. Später wurden dann von anderen Forschern noch viele derartige Methoden entdeckt, und ich will im Hinblick auf die vorliegende Arbeit diejenigen, die für die Trennung der Alkohole in Frage kommen, kurz zusammenfassen.

Bereits 1855 gelang Pasteur[1]) die Abtrennung des optisch aktiven Amylalkohols des Fuselöls von den inaktiven Isomeren dadurch, dass er das Gemisch der Alkohole in die Amylschwefelsäuren überführte und diese in Form ihrer Baryumsalze fraktioniert kristallisieren liess. Da die erhaltenen Salze beträchtliche Lösungsunterschiede aufwiesen, konnte er durch Verseifen der schwerlöslichen Fraktion zu einem aktiven Amylalkohol von der Drehung $\alpha_D = -3{,}55°$ gelangen.

Wenige Jahre später versuchte Le Bel[2]) eine andere Methode, nachdem er festgestellt hatte, dass Isoamylalkohol leichter in das zugehörige Chlorid zu verwandeln war als aktiver Amylalkohol. Durch Einleiten von Salzsäure in siedenden Amylalkohol von der Drehung $\alpha_D = -1{,}94°$ erhielt er, nach Umwandlung von $^9/_{10}$ des Alkohols in das Chlorid, als Rückstand einen Alkohol von der Drehung $\alpha_D = -4{,}53°$.

Markwald und Mc. Kenzie[3]) trennten ,ebenso wie Pasteur, die Amylalkohole des Fuselöls durch fraktionierte Kristallisation kristalliner Derivate, nur mit dem Unterschied, dass sie nicht Pasteurs Salze, deren fortschreitende Reinigung nur durch Löslichkeitsbestimmungen nachzuweisen war, benutzten, sondern sie mit 3-Nitrophthalsäure veresterten, deren Ester

1) Compt. rend. 41, 269 (1855)
2) „ „ 77,1021 (1873) Bull. d. l. Chim. (2)21,542 (1874)
„ „ „ „ 25,545 (1876)
3) B. 34,485 (1901)

durch Schmelzpunktsbestimmungen auf Reinheit leicht zu prüfen waren.

Um den inaktiven Okylalkohol in die optischen Antipoden zu spalten, benutzten dieselben Forscher[4]) die verschiedenen Veresterungs- bezw. Verseifungsgeschwindigkeiten der Alkohole. Sie konnten feststellen, dass durch d-Weinsäure der l.-Oktylalkohol eine Spur schneller verestert wird, als der d-Alkohol, infolgedessen der Ester des d-Oktylalkohols langsamer verseift wird als der des l.-Alkohols. Durch fraktionierte Verseifung konnten sie so den d-Oktylalkohol gewinnen.

Zu einer glatten Trennung des r-Butylalkohols gelangt man nach der Methode von Meth[5]). Er führt den inaktiven Alkohol durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure in die Butylschwefelsäuren über, die er durch Einwirkung von Bariumcarbonat in die Bariumsalze verwandelte. Die klare Lösung dieses Bariumsalzes versetzt er mit Brucinsulfat, filtriert das Bariumsulfat ab und dampft ein. Zwar kristallisieren beide Salze, doch lässt sich die Trennung leicht durchführen. Die Methode hat nur den einen Nachteil, dass die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure leicht zu Wasserabspaltungen führt.

Die bisher beschriebenen Methoden gestatteten wohl, die jeweils angegebenen Alkohole mehr oder weniger gut zu trennen, doch fehlte ihnen die allgemeine Anwendbarkeit. Dieser Mangel wurde, wenigstens nach den bisherigen Erfahrungen, behoben durch die Trennungsmethode von Pickard und Kenyon[6]), welche die Alkohole durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid oder Bernsteinsäureanhydrid in die sauren Phthalate bezw. Succinate überführten und diese sauren Ester mit einem Alkaloid behandelten. Diese Brucin-, Strychnin- oder Cinchoninsalze liessen sich gut durch Kristallisation reinigen.

---

4) B. 34,469 (1901)
5) B. 40,695 (1907)
6) Journ. Chem. Soc. London 91,2058—61 (1907)

Pickard und Kenyon[7]) spalteten so, neben vielen anderen Alkoholen, auch das Phenylmethylcarbinol durch Veresterung mit Bernsteinsäure und fraktionierte Kristallisation der Brucinsalze der Succinestersäure. Da schon Ott[8]) darauf hinwies, dass diese Brucinsalze nicht immer zur Kristallisation zu bringen sind, wurde in der vorliegenden Arbeit der gut kristallisierende saure Phthalester des Phenylmethylcarbinols dargestellt. Dadurch, dass zu der geschmolzenen Mischung von Phtalsäureanhydrid und Phenylmethylcarbinol ein Molgewicht Pyridin[9]) gegeben wurde, gelang es, bis zu einer Ausbeute von 82% der Theorie zu kommen. Das nach der allgemeinen Vorschrift (l. c.) hergestellte Brucinsalz der Phthalestersäure wurde nun in verschiedenen Lösungsmitteln auf seine optischen Konstanten untersucht.

Grossmann und Landau[10]) stellten 1910 umfangreiche Versuche über den Einfluss der Lösungsmittel auf die optische Drehung an. Für ihre Messungen bedienten sie sich des apfelsauren Dimethyls. Bei Anwendung von Alkoholen als Lösungsmittel konnten sie nur einen meist nur geringen Einfluss auf das Drehvermögen des Esters feststellen.

$CH_3.OH$	$C_2H_5.OH$	$C_3H_7.OH$	$(CH_3)_2.CHC.H_2OH$
$-9{,}20^0$	$-10{,}09^0$	$-9{,}68^0$	$-2{,}76^0$

Nur bei der Anwendung von Isobutylalkohol stellten sie, in schwächeren Konzentrationen, eine Tendenz zur Umkehrung der Drehungsrichtung fest, die vielleicht durch die Anwesenheit der beiden Methylgruppen hervorgerufen wird.

Einen sehr regelmässigen Einfluss auf das Drehvermögen bei der Anwendung von Alkoholen als Lösungsmittel konnte ich auch bei dem Brucinsalz des sauren Phthalesters vom Phenylmethylcarbinol nachweisen.

$CH_3.OH$	$C_2H_5.OH$	sec. $C_4H_9.OH$	sec. $C_8H_{17}.OH$
$-10{,}75^0$	$-15{,}78^0$	$-20{,}38^0$	$-27{,}11^0$

Bei der Anwendung von Alkoholen mit steigendem Molekulargewicht als Lösungsmittel zeigte es sich, dass die spezifische

7) Journ. Chem. Soc. London 09,71 (1911)
8) B. 61, 2139 (1928)
9) v. Auwers
10) Zt. f. ph. Chem. 75, 120 (1910)

Drehung des Salzes eine regelmässige Zunahme der Linksdrehung zeigt. Besonders zu beachten ist hierbei, dass die Konzentration der alkoholischen Lösungen immer die gleiche, d. h. ca. 2%, war. Auch Grossmann und Landau (l. c.) fanden eine gewisse Regelmässigkeit bei der Anwendung von Säuren mit steigendem Kohlenstoffgehalt als Lösungsmittel. Aber bei ihren Versuchen zeigte sich die Regelmässigkeit, d. h. eine Umkehrung der Drehungsrichtung, darin, dass Säuren mit geringem Kohlenstoffgehalt in geringen Konzentrationen noch nicht umkehrten, die Umkehrung jedoch bei steigendem Kohlenstoffgehalt und steigenden Konzentrationen eintrat. Den gleichen regelmässigen Einfluss auf das Drehvermögen zeigten die als Lösungsmittel benutzten Alkohole bei der Polarisation der aktiven Estersäure des Phenylmethylcarbinols:

$CH_3.OH$	$C_2H^5.OH$	sec. $C_4H_9.OH$	sec. $C_8H_{17}.OH$
$+ 20{,}59^0$	$+ 29{,}21^0$	$+ 32{,}47^0$	$+ 30{,}68^0$

Hier fällt der secundäre Oktylalkohol etwas aus der Reihe. Ganz abweichende Werte für die spezifische Drehung des sauren Esters wurden bei der Anwendung von Chloroform und Benzol als Lösungsmittel erhalten. Es wurde nun eine Linksdrehung beobachtet, die beim Benzol sogar ziemlich beträchtlich war, während bei den übrigen Versuchen in anderen Lösungsmitteln die Estersäure nach rechts dreht.

Bei der Anwendung von Halogenkohlenwasserstoffen als Lösungsmittel fanden auch Grossmann und Landau (l. c. Seite 181) eine Tendenz zur Umkehrung der Drehungsrichtung.

Wie schon Ott und Behr (l. c.) zeigten, ist das bei der Spaltung der aktiven Estersäure entstehende Phenylmethylcarbinol linksdrehend, während Pickard und Kenyon (l. c.) bei der Spaltung der Succinestersäure einen rechtsdrehenden Alkohol von der Höchstdrehung $\pm$ 43,4° erhielten. In der vorliegenden Arbeit zeigte die reinste der erhaltenen Fraktionen eine spezifische Drehung $[\alpha]_D^{17} = -38{,}11°$.

Um von diesem Carbinol zum Chlorid zu gelangen, wurde zunächst eine Chlorierung mit Phthalylchlorid versucht, die deshalb ein besonderes Interesse bot, weil das Reaktionsprodukt sich in Bezug auf den Eintritt der Walden'schen Umkehrung

anders verhalten konnte ,als ein mit Thionylchlorid oder Phosphorchloriden hergestelltes Präparat.

Chlorierungen mit Hilfe von Phthalylchlorid versuchten schon W. A. van Dorp und G. C. van Dorp[11]), die durch Einwirkung von Phthalylchlorid auf Fumarsäure zum Fumarylchlorid gelangten. Auch A. Langenohl[12]) chlorierte mit Phtalylchlorid einige Säuren und Ester z. B. die Pyromellithsäure.

Im Falle des aktiven Phenylmethylcarbinols erwies sich Phthalylchlorid als Chlorierungsmittel nicht von Vorteil, denn eine Chlorierung trat zwar ein, aber das erhaltene Chlorid war vollständig razemisiert. Dieser Umstand ist wohl hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass das überschüssige Chlorierungsmittel einen höheren Siedepunkt als das entstandene Chlorid hat, infolgedessen bei der Destillation im Ueberschuss zurückbleibt und in der Hitze razemisierend wirkt.

Diese Razemisierung tritt bei der Chlorierung mit Thionylchlorid nach Mc. Kenzie und Clough[13]) nicht auf, da schon das überschüssige Chlorierungsmittel nach beendigter Reaktion beereits bei Zimmertemperatur im Vakuum abgesaugt werden kann. Nach dieser Methode wurde in der vorliegenden Arbeit ein Chlorid von der spezifischen Drehung $[\alpha]_D^{20}$ — 46,19° hergestellt. Die von Mc. Kenzie und Clongh (l. c.) beobachtete Höchstdrehung betrug + 50,6°.

Versuche, die darauf hinausliefen, über das aktive Chlorid zu einer optisch aktiven Grignard-Verbindung zu gelangen, schlugen deshalb fehl, weil das Chlorid mit Magnesium keine metallorganische Verbindung bildete, sondern immer die Wurtz Fittig'sche Reaktion bevorzugte. Deshalb wurde versucht, die Reaktion ganz in die Richtung der Wurtz-Fittig'schen Synthese zu lenken, d. h. zum optisch aktiven Diphenylbutan zu gelangen. Da schon Ott (l. c.) diesbezügliche Versuche unternommen und den optisch aktiven Kohlenwasserstoff auch erhalten hatte so schien es von Interesse zu sein, den Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeit in Bezug auf das Bildungs-

11) Rec. trav. Chim. Pays-Bas 25, 96 (1906)
12) Dissertation Münster 1926
13) Journ. chem. Soc. London 103, 687 (1913)

verhältnis der festen meso-Form und flüssigen aktiven Form des Diphenylbutans zu studieren. Deshalb wurde an Stelle des Natriumdrahtes gepulvertes Kalium zur Reaktion gebracht. Allein es zeigte sich, dass das Mengenverhältnis der Reaktionsprodukte durchweg das gleiche wie bei der Anwendung von Natrium war, d. h. der grössere Anteil des gebildeten Diphenylbutans lag in der inaktiven meso-Form vor. Da bei der Wurtz-Fittig'schen Synthese stets eine Umkehrung der Drehungsrichtung stattfindet, so wurde auch hier aus einem linksdrehenden Chlorid ein rechtsdrehender Kohlenwasserstoff erhalten.

Beschreibung der Versuche.

Das als Ausgangsmaterial dienende Phenylmethylcarbinol wurde dargestellt durch Einwirkung von 212 g Benzaldehyd auf Methylmagnesiumbromid. Aus 50 g Magnesium wurde 165 g Carbinol gewonnen, d. i. 68% der Theorie.

Saurer Phthalester des Phenylmethylcarbinols.

Es wurden verschiedene Versuche gemacht, den sauren Phthalester, abweichend von der nicht völlig befriedigenden Methode von Pickard und Kenyon[14]), darzustellen.

Zunächst wurde versucht, das Carbinol mit Phthalylchlorid in Reaktion zu bringen. In der Kälte trat zunächst keine Reaktion ein. Beim vorsichtigen Erhitzen auf 70—80° erfolgte ein leichtes Aufschäumen. Das Reaktionsgemisch wurde noch einige Stunden bei etwa 40° sich selbst überlassen und nach Ablauf dieser Frist mit einer 10prozentigen Sodalösung kräftig durchgeschüttelt. Durch die Abscheidung eines schweren Oeles war sofort zu erkennen, dass das Hauptprodukt kein saurer Ester sein konnte. Die Sodalösung wurde nun ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und der Aether abgedampft. Nach längerem Stehen schieden sich Kristalle ab, die als Phthalsäureanhydrid und o-Phthalsäure identifiziert werden konnten. Die Mutterlauge färbte sich unter andauernden Kristallabscheidungen dunkel. Nach dem Abfiltrieren der Kristalle wurde die Flüssigkeit im Vakuum destilliert. Bei 75—80° ging

14) Journ. chem. Soc. London 99, 58 (1911)

aus der braunschwarzen Lösung ein klares Destillat über, das als das Chlorid des Phenylmethylcarbinols erkannt wurde. Aus 5 g Carbinol wurden ca 3 g Chlorid erhalten. Im Kölbchen blieb unverändertes Phthalylchlorid zurück, allerdings stark verunreinigt durch eine teerartige Substanz.

2. Versuch.

Darstellung des Esters aus saurem phthalsaurem Silber und dem Chlorid des Phenylmethylcarbinols.

4,4 g saures phthalsaures Silber wurden mit 2,3 g Carbinolchlorid in trockenem Benzol zur Reaktion gebracht und 12 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Der Niederschlag wurde dann abfiltriert und das klare Filtrat mit einer 10prozentigen Sodalösung durchgeschüttelt, um den sauren Ester aufzunehmen. Die Lösung wurde ausgeäthert, um unverändertes Chlorid zu entfernen. Nachdem die Sodalösung mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt war, wurde der ausgeschiedene saure Ester mit Chloroform aufgenommen. Nach dem Trocknen wurde das Lösungsmittel abgedampft und das zurückbleibende Oel mit Eis gut gekühlt. Aber erst als mit Petroläther überschichtet und längere Zeit gerieben wurde, erstarrte es. Der Schmelzpunkt war 105°, der sich auch nach wiederholtem Umlösen nicht änderte. (Pickard u. Kenyon fanden 108°). Ausbeute 1,9 g = 44%.

3. Versuch.

Es sollte versucht werden, aus dem Natriumsalz des Phenylmethylcarbinols und Phthalylchlorid den sauren Ester herzustellen.

5 g Carbinol wurden in trockenem Aether gelöst und mit der berechneten Menge Natriumdraht versetzt. Zunächst trat eine lebhafte Reaktion ein, die aber schnell langsamer wurde. Noch nach 3 Tagen war das Natrium nicht vollständig verbraucht. In der gelben ätherischen Lösung hatte sich ein rotgelber Niederschlag abgesetzt. Zu diesem Gemisch wurde nun die berechnete Menge Phthalylchlorid gegeben. Die gelbe Farbe der Lösung verschwand, der Niederschlag löste sich

und Spuren von Kochsalz fielen aus. Bei der Aufarbeitung zeigte es sich aber, dass sich nur etwa 10% des sauren Esters gebildet hatten.

4. Versuch.

Es sollte der Versuch gemacht werden, den sauren Ester aus Phenylmethylcarbinol, Phthalsäureanhydrid und Pyridin herzustellen.

6 g Anhydrid wurden zur Entwässerung in einem Kölbchen kurze Zeit im Schmelzen gehalten, dann bis auf ca 100° abgekühlt. Darauf wurden 5 g Carbinol hinzugegeben und zum Schluss noch 3,2 g Pyridin. Dieses Gemisch wurde 14 Stunden auf 100° erhitzt. Darauf wurde die klare, syrupartige Lösung mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, um das Pyridin in sein Chlorhydrat zu überführen. Es wurde ausgeäthert und der ätherischen Lösung durch Schütteln mit 10prozentiger Soda der saure Ester entzogen. Die Sodalösung wird nun mit Salzsäure angesäuert, wobei sich der saure Ester als schweres Oel am Boden absetzt. Er wird, um ihn von der überschüssigen Phthalsäure zu befreien, mit Chloroform aufgenommen. Nach Verdunsten des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Oel unter starker Kühlung und Zusatz von Petroläther bis zur Erstarrung gerieben. Bei diesem Versuch wurden 9 g des sauren Esters vom Smp. 102—104° erhalten. Ausbeute: 82% der Theorie. Da diese Methode das beste Resultat ergab, wurde sie den anderen vorgezogen und die Hauptmenge des Carbinols so verarbeitet.

Darstellung des Brucinsalzes.

Nach den Angaben von R. H. Pickard und J. Kenyon (l. c.) wurde 135 g Estersäure vom Smp. 104° in 1 lt Aceton, das durch Destillation über Permanganat gereinigt worden war, gelöst und zum Sieden erhitzt. Nach und nach wurden 233 g Brucin hinzugegeben und die Lösung filtriert. Ohne das Lösungsmittel abzudampfen, wurde nun 14 Stunden mit Eis gekühlt. Nach dieser Zeit bildete das Brucinsalz sehr harte, fest anhaftende Kristallkrusten. Trotzdem nun kein Aceton abdestilliert worden war, um aus der möglichst verdünnten

Lösung eine besonders reine Kristallfraktion zu erhalten, zeigte es sich, dass das erhaltene Salz einen sehr unscharfen, ca 40° zu niedrigen Schmelzpunkt aufwies. Da deshalb ein häufiges Umkristallisieren notwendig war, so ging, da die Lösungen äusserst zäh und klebrig waren, viel Substanz verloren. Es konnten nur 74 g Brucinsalz vom Smp. 146—148° erhalten werden. Andere Kristallfraktionen, die sehr verschiedene Schmelzpunkte aufweisen, bildeten die Hauptmenge des Brucinsalzes. Teilweise erstarrten die gelben zähen Flüssigkeiten erst nach mehreren Wochen. Weiter unten werden ihre Drehungen und die ihrer Ester beschrieben werden.

Polarisation des Brucinsalzes des sauren Phthalesters des Phenylmethylcarbinols Smp. 146—148°.

Da das von E. Ott und A. Behr[15]) dargestellte Brucinsalz des sauren Pthalesters nicht auf seine optischen Konstanten untersucht worden war, wurden die Beziehungen zwischen den Drehungsrichtungen des Brucinsalzes, des sauren Esters und des freien Carbinols festgestellt. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich nun eine starke Abhängigkeit der Rotation vom Lösungsmittel. Für die folgenden Versuche ist zu bemerken, dass der abgelesene Wert a immer das Mittel aus 10 Ablesungen ist. Die Länge des Rohres war 2 dm, mit Ausnahme der Messung Nr. VII, bei der ein 1 dm Rohr benutzt wurde. Mit dem Brucinsalz wurden nun folgende Versuche gemacht:

I. Lösungsmittel: Chloroform, in 100 ccm Lösung waren enthalten 1,8016 g des Brucinsalzes. Die Länge des Rohres war 2 dm. Der abgelesene Wert $\alpha = -1{,}43°$. Daraus berechnet sich für die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = \mathbf{-39{,}68°}$.

II. Lösungsmittel: Benzol, in 100 ccm Lösung waren 1,2144 Brucinsalz. Der abgelesene Wert $a = -0{,}74°$. Daraus berechnet sich die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = \mathbf{-33{,}28°}$.

III. Lösungsmittel: Aceton, in 100 ccm Lösung waren 1,0220 g Brucinsalz. Der abgelesene Wert $a = -0{,}31°$. Daraus berechnet sich die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = \mathbf{-15{,}17°}$.

15) E. Ott B. 61, 61, 2139 (1928)

IV. Lösungsmittel: Methylalkohol, in 100 ccm Lösung waren 1,3020 g Brucinsalz. Der abgelesene Wert a = —0,28°. Daraus berechnet sich die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ = **— 10,75°**.

V. Lösungsmittel: Aethylalkohol, in 100 ccm Lösung waren 1,9292 g Brucinsalz. Der abgelesene Wert a = —0,41°. Daraus berechnet sich die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ = **— 15,78°**.

VI. Lösungsmittel: Sec. Butylalkohol, in 100 ccm Lösung waren 1,1040 g Brucinsalz. Der abgelesene Wert a = — 0,45°. Daraus berechnet sich die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ = **—20,38°**.

VII. Lösungsmittel: Sec. Oktylalkohol, in 100 ccm Lösung waren 2,1760 g Brucinsalz. Die Länge des Rohres war 1 dm. Der abgelesene Wert a = —0,59°. Daraus berechnet sich die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ = **—27,11°**.

Darstellung der Estersäure aus dem Brucinsalz Smp. 146—148°.

70 g des Salzes wurden in Aceton gelöst, in überschüssige 10prozentige Salzsäure gegeben und kräftig durchgeschüttelt. Die freie Estersäure wurde mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen der Lösung das Lösungsmittel abgedampft. Es blieb eine hellgelbe, glasklare und sehr zähe Masse zurück, die auch nach 8 Tagen ihr Aussehen nicht änderte. Nach dieser Frist hatten sich auf einem Uhrglas — auf dem eine Probe ausgestrichen war, die täglich kurze Zeit durchgerieben wurde — einige kleine strahlenförmige Kristalldrusen abgesetzt. Sie wurden sorgfältig auf Ton abgepresst, mit Aceton und Petroläther gewaschen und getrocknet. Nach dieser Reinigung zeigten die Kristalle den Smp. 76—78°. Die Hauptmenge des aktiven sauren Esters wurde damit angeimpft, und nach 14 Stunden fanden sich in der klaren Masse einige erbsengrosse Kristalldrusen. Der saure Ester wurde nun mit Petroläther überschichtet und mit einem Glasstab möglichst innig verrieben. Nach Verlauf einer halben Stunde war die Substanz so fest erstarrt, dass das Gefäss zertrümmert werden musste, um die Masse zu verreiben und zu reinigen. Nach der Reinigung (s. o.) zeigte sie den Smp. 76—78°. Eine Probe, die noch einmal um-

kristallisiert wurde, zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Die Ausbeute war 21 g = 82% der Theorie.

Bei der nun folgenden Prüfung des sauren Phthalesters auf sein optisches Verhalten zeigte sich wieder die Abhängigkeit der Drehung vom Lösungsmittel und von der Konzentration, und zwar in noch viel stärkerem Masse als bei dem Brucinsalz des sauren Esters.

I. Lösungsmittel: Aceton, in 100 ccm Lösung waren enthalten 3,7968 g Ester, die Länge des Rohres war 2 dm. Der abgelesene Winkel, als Mittel von 10 Ablesungen, war + 2,08°. Daraus berechnet sich die spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -+ \mathbf{27{,}39°}$.

II. Lösungsmittel: Aceton, in 100 ccm Lösung waren enthalten 2,1272 g Ester, die Länge des Rohres war 2 dm. Die Ablesung betrug + 1,16°. Daraus die spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = + \mathbf{27{,}27°}$.

III. Lösungsmittel: Aceton, in 100 ccm Lösung waren enthalten 1,2520 g des Esters. Die Länge des Rohres war 2 dm. Die Ablesung war + 0,67°. Daraus spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = + \mathbf{26{,}76°}$.

IV. Lösungsmittel: Chloroform, in 100 ccm Lösung waren 1,3896 g des Esters, die Länge des Rohres war 2 dm. Die Ablesung war 0,05°, daraus die spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = - \mathbf{1{,}79°}$.

V. Lösungsmittel: Chloroform, in 100 ccm Lösung waren 4,4016 g des Esters, die Länge des Rohres war 2 dm. Die Ablesung war 0,12°. Daraus die spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = - \mathbf{1{,}44°}$.

VI. Lösungsmittel: Benzol, in 100 ccm Lösung waren enthalten 1,9096 g Ester ,die Länge des Rohres war 2 dm. Die Ablesung betrug — 0,60°. Daraus die spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = - \mathbf{15{,}71°}$.

VII. Lösungsmittel: Methylalkohol, in 100 ccm Lösung waren 2,7264 g Ester. Die Länge des Rohres war 2 dm, die Ablesung war + 1,12°, daraus die spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{2)} = + \mathbf{20{,}59°}$.

VIII. Lösungsmittel: Aethylalkohol, in 100 ccm Lösung waren 2,4480 g saurer Ester. Die Länge des Rohres war 2 dm. Der abgelesene Wert a = + 1,43°. Daraus errechnet sich die spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = +\mathbf{29,21}°$.

IX. Lö.sungsmittel: Sec. Butylalkohol, in 100 ccm Lösung waren 2,5480 g saurer Ester, die Länge des Rohres 1 dm. Der abgelesene Wert für a + 0,78°. Daraus errechnet sich die spezifische Drehung: $[\alpha] = +\mathbf{32,47}°$.

X. Lösungsmittel: Sec. Oktylalkohol, in 100 ccm Lösung waren 2,5480 g saurer Ester, die Länge des Rohres 1 dm. Der abgelesene Wert für a = + 0,78°. Daraus errechnet sich die spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = +\mathbf{30,64}°$

XI. Lösungsmittel: Essigsäureäthylester, in 100 ccm Lösung waren 2,6680 g des sauren Esters. Die Länge des Rohres war 2 dm. Der abgelesene Wert für a = + 1,37°. Daraus errechnet sich die spezifische Drehung: $[\alpha] = +\mathbf{25,68}°$.

In der Drehungsrichtung weichen also die Versuche Nr. IV, V und VI, bei denen Chloroform bezw. Benzol als Medium gewählt und Linksdrehung beobachtet wurde, von den übrigen Versuchen in anderen Lösungsmitteln ab, in denen die Estersäure nach rechts dreht.

Spaltung des Esters.

Nach Pickard und Kenyon wurde der Ester durch Verseifen mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd gespalten und das freie Phenylmethylcarbinol im Wasserdampfstrom abdestilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und, nach Abdampfen des Aethers, der Rückstand im Vakuum destilliert. Aus 21 g des sauren Esters wurden so 8 g, d. i. 85% der Theorie, eines Carbinols gewonnen ,das im Mikrorohr die spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{20} = -36,30°$ zeigte.

Ausser dem Brucinsalz des eben beschriebenen Esters lagen noch andere Kristallfraktionen vor, die teilweise erst nach Wochen erstarrten. Die Schmelzpunkte bewegten sich zwischen 98° und 148°. Zum Teil wurden sie noch polarisiert, um fortlaufende Reihen zu bekommen.

Brucinsalz:	Estersäure	Carbinol
Smp. 98—100°. Lösung. Aceton in 100 ccm. Lsg. 1,9316 g	Smp. 76—78°. Lsgsmit. Aceton in 100 ccm. Lsg. 5,850 g	ohne Lsgsmittel
$[\alpha]_D^{20} = -26{,}50^0$	$[\alpha]_D^{18} = -19{,}490^0$	$[\alpha]_D^{19} = -5{,}45^0$
Smp. 147—168°. Lösungsm. Aceton in 100 ccm. Lsg. 2,2964 g	Smp. 78—79° Lsgsmit. Äthylalkohol in 100 ccm. Lsg. 1,8012 g	
$[\alpha]_D^{20} = -12.41^0$	$[\alpha]_D^{20} = +31{,}93^0$	$[\alpha]_D^{17} = -38{,}11^0$
Smp. 122°. Lösungsm. Aceton in 100 ccm. Lsg. 1,9280 g	Smp. 80—98° Lsgmit. Aceton in 100 ccm. Lsg. 2,180 g.	
$[\alpha]_D^{18} = -3{,}37^0$	$[\alpha]_D^{18} = -0^0$	–

Teilweise blieben die Salze aber auch halbfest, so dass keine Schmelzpunktsbestimmung gemacht werden konnte. Sie wurden auf die Estersäuren weiterverarbeitet, die einen genauen Schmelzpunkt zeigten und sich besser umkristallisieren liessen.

Estersäure	Carbinol
Smp. 89—92°. Lösungsmittel Metylalkohol in 100 ccm. Lsg. = 1,2564 g Substanz	ohne Lösungsmittel
$[\alpha]_D^{19} = +6{,}10^0$	$[\alpha]_D^{19} = +18.5^0$
Smp. 76—78° Lösungsmittel Aceton in 100 ccm. Lsg. = 4.120 g Substanz	
$[\alpha]_D^{20} = +15{,}78^0$	$[\alpha]_D^{18} = +27{,}39^0$
Smp. 78—81° Lösungsmittel Aceton in 100 ccm. Lsg. 2,980 g Substanz	
$[\alpha]_D^{18} = -14{,}26^0$	$[\alpha]_D^{18} = +20{,}89^0$

Insgesamt wurden 62 g des aktiven Carbinols erhalten, aber alles in kleinen Fraktionen, welche die verschiedensten Drehungen zeigten.

Darstellung des aktiven Chlorides aus dem Carbinol.

Um zu dem Chlorid zu gelangen, wurden zwei Wege eingeschlagen. Zunächst fanden die Angaben von Mc. Kenzie and Clough[16]) Berücksichtigung. Wenn diese auch durchaus befriedigende Resultate ergaben, so wurde doch noch ein anderer Weg versucht, nämlich eine Chlorierung mit Phthalylchlorid, der, im Hinblick auf die verschiedene Wirkung von Phosphorpentachlorid und Thionylchlorid in Bezug auf den

16) Journ. chem. Soc. London 109, 687

Eintritt oder Nichteintritt der Walden'schen Umkehrung, ein besonderes Interesse bot.

I. Versuch.

5,2 g hPenylmethylcarbinol vom Sdp. 96° und der spezifischen Drehung $[\alpha]_D^{19} = -36{,}30°$ wurden in 20 g Phthalylchlorid eingetropft. Zunächst trat keine Reaktion ein, aber nach Verlauf einer halben Stunde erhöhte sich die Temperatur um einige Grade. Nachdem das Reaktionsgemisch über Nacht 14 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte, zeigte es sich, dass die Reaktion beendet war. Das vorher wasserklare Gemisch war jetzt dunkelbraun und zeigte eine reichliche Kristallabscheidung. Diese Kristalle wurden ohne Umkristallisation nach scharfem Abpressen und Auswaschen als fast reines Phthalsäureanhydrid erkannt. Durch eine Vakuumdestillation der braunen Lösung konnten 3 g eines wasserklaren Destillates erhalten werden, dessen Siedepunkt von 68 bis 81° stetig anstieg. Die Polarisation ergab, dass das entstandene Chlorid völlig racemisiert war. Es wurde durch Ueberführung in das Diphenylbutan identifiziert.

Da der vorige Versuch zeigte, dass mit Phthalylchlorid kein aktives Chlorid gewonnen werden kann, wurden die nächsten Chlorierungen durch sorgfältig gereinigtes Thionylchlorid nach Mc. Kenzie und Clough (l. c.) vorgenommen.

Zunächst wurden 16 g Carbinol von der spezifischen Drehung $[\alpha]_D^{19} = -3{,}84°$ zu 35 g Thionylchlorid getropft und ½ Stunde lang bei Zimmertemperatur zur Reaktion gebracht. Bei der gleichen Temperatur wird das Chlorierungsmittel im Vakuum abgesaugt und der Kolbenrückstand destilliert. Das Destillat zeigte den Sdp. 69° und eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{20} = -4{,}85°$. Die Ausbeute betrug 13 g = 72% der Theorie.

Die nun folgenden Chlorierungen wurden alle in der gleichen Weise vorgenommen. Ein Versuch wurde, nachdem das Carbinol eingetropft war, nicht ½ Stunde sondern 14 Stunden sich selbst überlassen, ohne dass das gewonnene Chlorid aus der Reihe der übrigen heraustrat.

1.) 17 g Carbinol von der Drehung $[\alpha]_D^{19} = + 13{,}5°$ wurden in 44 g Thionylchlorid eingetropft. Es wurde ein bei 70° siedendes Chlorid erhalten von der Drehung $[\alpha]_D^{19} = + 16{,}76°$. Der Durchschnittswert der Ablesungen betrug $\alpha = 17{,}80°$. Die Ausbeute war 13 g, dazu 5 g Vorlauf, der noch eine Drehung von $[\alpha]_D^{19} = + 1{,}25°$ zeigte.

2.) 12 g Carbinol von der Drehung $[\alpha]_D^{19} = + 21{,}16°$ und dem Sdp. 91° (9 mm) wurden mit Thionylchlorid behandelt. Es wurde ein Carbinolchlorid gewonnen, das die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{19} = + 24{,}48°$ zeigte. Sdp. 77° (13 mm). Die Ausbeute war 10 g = 76% der Theorie.

3.) 9 g Carbinol von der Drehung $[\alpha] = + 27{,}71°$ wurden chloriert und bei der Destillation ein Chlorid erhalten von der Drehung $[\alpha]_D^{20} = + 31{,}06°$. Die Ausbeute betrug 7,6 g = 76% der Theorie.

4.) 8,5 g Carbinol von der Drehung $[\alpha]_D^{17} = - 38{,}11°$ und dem Sdp. 91° (10 mm) wurden chloriert und 6 g eines Chlorides daraus gewonnen vom Sdp. 68° (11 mm) und einer Drehung von $[\alpha]_D^{20} = - 46{,}19°$. Die Ausbeute betrug 6 g = 66% der Theorie.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen sollte versucht werden, über das aktive Chlorid zu einer optisch aktiven Grignardverbindung zu gelangen.

5 g Chlorid von der Drehung $[\alpha]_D^{19} = + 16{,}73°$ wurden in 100 ccm trockenem Aether gelöst und 8 g Magnesiumband zugesetzt. Nach 12stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade hatte vielleicht die Hälfte des Magnesiums reagiert. Der Rest konnte auch durch weiteres Kochen nicht zur Reaktion gebracht werden. Bei der Aufarbeitung zeigte es sich, dass 2,4 g Chlorid zurückgewonnen wurden von der Drehung $[\alpha]_D^{20} = + 4{,}25°$, ausserdem ganz geringe Mengen von festem und flüssigem Diphenylbutan.

Ein weiterer Versuch hatte den gleichen negativen Erfolg.

Um nun festzustellen, ob das Chlorid überhaupt nach Grignard zur Reaktion zu bringen sei, wurden 5 g Carbinol-

chlorid in trockenem Aether zu 0,8 g Mg gegeben. Nach 3tägigem Erhitzen wurde das Reagenz mit Eis zersetzt. Aethylbenzol konnte nicht nachgewiesen werden.

Da es denkbar war, dass Spuren von Feuchtigkeit die Bildung der Grignardverbindung verhinderten, wurde noch ein letzter Versuch unternommen, bei dem Apparatur und Substanzen mit grösster Sorgfalt getrocknet wurden. Es wurden 8,7 g Chlorid in absolutem Aether gelöst und zu 1,4 g mit Jod angeätztem Magnesium gegeben. Nach 2½ Tagen konnte in der Lösung noch nicht die geringste Trübung festgestellt werden. Als einige Tropfen Aethylbromid, die über Phosphorpentoxyd getrocknet waren, hinzugegeben wurden, setzte nach 1 Stunde eine träge Reaktion ein. Nach 24 Stunden wurden abermals einige Tropfen Aethylbromid hinzugesetzt und das Reaktionsgemisch weitere 12 Stunden erhitzt. Nachdem die berechnete Menge Benzaldehyd hinzugesetzt war, zeigte es sich bei der Aufarbeitung, dass das Magnesium auch hier wieder nach Fittig reagiert hatte und der Rest mit dem Aethylbromid in Reaktion getreten war.

Darstellung von Diphenylbutan.

Anschliessend an die Arbeiten von Ott[17]) sollte nach Fittigs Reaktion Diphenylbutan dargestellt werden und zwar, um den evtl. Einfluss einer Aenderung der Reaktionsgeschwindigkeit zu studieren, nicht mit Natrium, sondern mit Kalium.

1.) 6 g Phenylmethylcarbinolchlorid vom Siedepunkt 85° und einer spezifischen Drehung von $[\alpha]_D^{19} = + 5{,}75°$ werden in Cyclohexan gelöst, mit 1 g gepulvertem Kalium zur Reaktion gebracht und 24 Stunden auf dem Wasserbad im Sieden erhalten. Bei der Aufarbeitung erwies sich die Reaktionszeit als zu kurz, da sich nur wenig Diphenylbutan gebildet hatte.

Die I. Fraktion, 2,5 g vom Sdp. bis 72° (14 mm) zeigte eine Drehung von $[\alpha]_D^{20} = + 3{,}5°$; die II. Fraktion, 1,1 g vom Sdp. 73°, zeigte eine Drehung von $[\alpha]_D^{20} = + 4{,}27°$. Im Kölbchen blieben noch 0,5 g eines dunkel gefärbten Diphenylbutan.

17) B. 61, 2139 (1928)

Da die beiden Chloridfraktionen ausserdem nach Styrol rochen, wurde dieses durch Ausschütteln mit Bromwasser nachgewiesen. Das so gebildete Styroldibromid zeigte den Schmelzpunkt 74°.

2.) 7 g Phenylmethylcarbinolchlorid von der Drehung $[\alpha]_D^{19}$ + 16,73° wurden in Cyclohexan gelöst und mit 2 g gepulvertem Kalium zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wird 3 Tage lang bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und darauf 48 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erwärmt. 10 Minuten nach Beginn des Siedens wurde eine intensive Gelbfärbung beobachtet, die aber nach einigen Stunden wieder verschwunden war. Die Aufarbeitung ergab I. 2 g einer Fraktion vom Sdp. 68° (13 mm) und der Drehung +0; II. 2,1 g einer Fraktion vom Sdp. 69°—71,5° (11 mm) und der Drehung $[\alpha]_D^{19}$ + 15,0°; III. 1,6 g vom Sdp. 138° (10 mm), die keine Drehung zeigte ,da sie grösstenteils aus festem Meso-Diphenylbutan bestand. Ausserdem trat in der II. Fraktion wieder der Geruch nach Styrol auf.

Die beiden nächsten Versuche werden zum Unterschied gegen die vorigen in Aetherlösung ausgeführt.

3.) 7,6 g eines Phenylmethylcarbinolchlorids vom Sdp. 66° (10 mm) und von einer Drehung $[\alpha]_D^0$ + 31,06° wurden in Aether gelöst und mit 1 Gramm gepulvertem Kalium zur Reaktion gebracht. Nach 24 Stunden wird noch 1 g Kaliumpulver hinzugegeeben und das Ganze 3 Tage bei Zimmertemperatur in Reaktion gehalten. Die Aufarbeitung ergab 3,4 g eines Chlorids vom Sdp. 67° (13 mm) und einer spezifischen Drehung von $[\alpha]_D^{20}$ +10,20°; ausserdem 1,5 g einer Fraktion von Diphenylbutan und zwar bestand diese aus 1 g Mesoform und 0,5 g flüssiger Form. Letztere war nicht ausreichend, um das Mikrorohr zu füllen. Um die Drehungsrichtung festzustellen, wurde mit Methanol verdünnt. Die Drehungsrichtung hatte sich verändert, die Lösung drehte nach links.

4.) Um genügende Mengen des aktiven Diphenylbutans zur Bestimmung der spezifischen Drehung zu bekommen, wurde der vorige Versuch mit der Aenderung wiederholt, dass jetzt in siedendem Aether gearbeitet wurde. 6 g Phenylmethyl-

carbinolchlorid vom Sdp. 68° (11 mm) und der Drehung $[\alpha]_D^{20}$ — 46,19° wurden in Aether gelöst und mit 3 g Kaliumpulver zur Reaktion gebracht. Das Gemisch wurde 2 Tage im Sieden erhalten. Bei der Aufarbeitung wurden Spuren von Chlorid zurückgwonnen. Die Hauptmenge des Destillats 2,7 g ging bei 138° (10 mm) über. Der Anteil der flüssigen Form war 1,2 g. Um die letzten Spuren etwa gelöster Mesoform hieraus zu entfernen, wird die Flüssigkeit auf — 13° abgekühlt, wo sie ganz erstarrte. Bei —6° fing sie an zu schmelzen, und die bei Zimmertemperatur nicht gelösten Kristalle werden nach einigen Minuten abgesaugt. Die dunkelblau fluoreszierende flüssige Form des Diphenylbutan wurde im dm Mikrorohr polarisiert und zeigte eine Drehung von $\alpha = + 15{,}75°$. Diese entspricht der spezifischen Drehung von $[\alpha]_D^{19} + 16{,}10°$, da die Dichte des Diphenylbutans 0,9784 ist.

Lebenslauf.

Ich wurde am 3. Dezember 1900 in Aplerbeck (Kreis Hörde i. W.) als Sohn des Kaufmanns Albert Boedicker geboren. In Hörde besuchte ich vier Jahre lang die Volksschule und wurde Ostern 1911 in die Sexta des dortigen Realgymnasiums aufgenommen. Ostern 1916 wurde ich in die Untersekunda des Realgymnasiums zu Oberlahnstein aufgenommen. Ostern 1917 verliess ich die Anstalt, um die Obersekunda des Realgymnasiums zu Ahrweiler zu besuchen. Als Schüler der Unterprima wurde ich Juni 1918 zum Heeresdienst eingezogen. Nach meiner Entlassung aus dem Heer nahm ich an einem Lehrgang für Kriegsteilnehmer am Realgymnasium zu Hörde teil und wurde von dort im Juli 1919 mit dem Zeugnis der Reife entlassen. Im Januar 1920 wurde ich in der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster i. W. immatrikuliert. Dort bestand ich im Januar 1925 das Verbandsvorexamen und am 15. 5. 1926 das Verbandshauptexamen.

Münster i. W., den 18. 7. 1929.

Wilhelm Boedicker.